

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

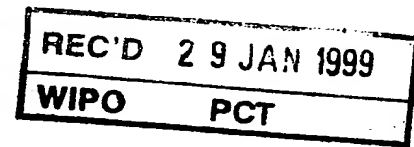
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Bescheinigung

Die BIOP Biopolymer GmbH in Dresden/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Komponente zur Herstellung von Polymermischungen
auf der Basis von Stärke und Verfahren zur Her-
stellung der Komponente"

am 17. November 1997 beim Deutschen Patent- und Markenamt
eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vor-
läufig die Symbole C 08 L und C 08 K der Internationalen
Patentklassifikation erhalten.

München, den 18. Dezember 1998
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

tenzeichen: 197 50 846.4

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Komponente zur Herstellung von thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischungen auf der Basis von Stärke, deren Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit einstellbar ist, und die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z. B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnereibedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann sowie ein ~~Verfahren zur Herstellung der Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Silikat. Eine~~ Suspension von Polyvinylacetat wird in Gegenwart katalytischer Zusätze, wie insbesondere Glycerol, im Batch - Prozeß durch Zugabe des Alkali-Silikats und von Hydroxiden bei hohen Temperaturen hydrolisiert und verseift. Es entstehen Organosilikate großer Homogenität und Feinheit. Geringe Zusätze dieser Komponente wirken positiv auf die Phasenverträglichkeit der hydrophilen Stärke und eines hydrophoben Polymers, wie Polyvinylacetat, während der Blendherstellung im Extruder. Die Eigenschaften der extrudierten Produkte werden wesentlich verbessert.

Komponente zur Herstellung von Polymermischungen auf der Basis von Stärke und Verfahren zur Herstellung der Komponente

Die Erfindung betrifft eine Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas zur Herstellung von thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischungen auf der Basis von Stärke, die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z. B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnereibedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann und ein Verfahren zur Herstellung der Komponente.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung und Verformung von thermoplastischer Stärke (TPS) allein oder als Polymermischung bzw. Polymerschmelze oder Polymerblend (im folgenden Polymermischung) bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel ausgeführt, neue bzw. erweiterte Einsatzfelder für nachwachsende Rohstoffe zu erschließen.

Grundlage aller bisher bekannten Erfindungen ist die Erkenntnis, daß die körnige Struktur nativer Stärke zuerst mit definierten Anteilen an Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Di-methylacetamid und/oder anderen Zusatzstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zu thermoplastischen Material mit Hilfe von konventionellen Extrudern umgewandelt und dann verformt werden kann.

Der Gebrauchswert des Extrudats und der aus ihm hergestellten Produkte ist gering. Insbesondere ist das Material stark hydrophil.

Neuere Vorschläge befassen sich mit der Zumischung synthetisch gewonnener wasserfester Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycaprolacton als Mischkomponente für Stärke. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Verträglichkeit zwischen den Polymerkomponenten ungenügend ist und die biologische Abbaubarkeit bzw. auch die Kostenstruktur ungünstig werden.

Der Stand der Technik ist umfassend im Schrifttum dokumentiert. Als Bezug sei auf die Publikation von R.F.T. Stepto et al. "Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water" Chimia 41 (1987) Nr. 3, S. 76-81 und die dort zitierte Literatur sowie beispielhaft auf die Patente DE 4116404, EP 0327505, DE 4038732, US 5106890, DE 4117628, WO 94/04600, DE 4209095, DE 4122212, EP 0404723 oder EP 407350 hingewiesen.

In DE 40 38 732 wird im Extruder die mit Wasser und Glycerol plastifizierte Stärke mit vorwiegend Polyvinylacetat zu einer Polymermischung verarbeitet. Das Extrudat hat gegenüber TPS eine bessere Wasserresistenz. Bei höheren Stärkeanteilen färben sich das Extrudat bzw. aus ihm hergestellte Flaschen gelblich bis bräunlich. Der Störkeeinsatz ist dadurch auf unter 50 % beschränkt.

Es wurde bereits eine leicht saure bis neutrale Komponente aus Polyvinylacetat und Wasserglas vorgeschlagen (DE 195 33 800), mit dem ein Polymergemisch aus Stärke und einem hydrophoben Polymer, z. B. Polyvinylacetat, extrudiert werden kann. Die Komponente wird aus Wasserglas und Polyvinylacetat sowie gegebenenfalls weiteren Säurekomponenten zur Einstellung des pH-Wertes im Extrusions-Prozeß bei intensiver Durchmischung hergestellt. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze dieser Komponente eine erhebliche qualitative Verbesserung des Extrudats und der aus ihm hergestellten Erzeugnisse ergibt. Ohne oder nur mit geringer Verfärbung und bei Beibehaltung bzw. Verbesserung der Wasserformbeständigkeit kann gegenüber dem Stand der Technik erheblich mehr native Stärke eingesetzt werden. Offensichtlich trägt die Komponente dazu bei, daß die beiden an sich mischungsunverträglichen Phasen, die hydrophile thermoplastische Stärke und das hydrophobe Polymer bis zu einem gewissen Grad mischbar werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Qualität der Endprodukte hinsichtlich der Wasserformbeständigkeit und Festigkeit noch weiter verbessert werden muß. Insbesondere war es auch nicht möglich, dünne Folien unter ca. 300 µm Dicke herzustellen.

Ausgehend von dem ökologischen Ziel, nachwachsende Rohstoffe zur wirtschaftlichen Herstellung umweltverträglicher Produkte noch stärker zu nutzen, bestand in der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, eine Komponente anzugeben, mit der aus thermoplastischer Stärke und einem hydrophoben Polymer, zum Beispiel Polyvinylacetat, qualitativ hochwertigere thermoplastisch verformbare, biologisch abbaubare Polymergemische extrudiert werden können, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die Komponente dadurch gewonnen, daß das Polyvinylacetat in Gegenwart katalytischer Zusätze von niedermolekularen, organischen Mono-, Di- und Trihydroxylverbindungen (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Glycerol) unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats im Batch-Prozeß hydrolisiert und verseift wird.

Seite -3 -

Die Komponente enthält Organosilikate großer Homogenität und Feinheit aus teilverseiftem Polyvinylacetat und Alkalisilikatlösung, weitere in situ hergestellte Reaktionsprodukte und Reste des bei seiner Herstellung verwendeten Katalysators.

Charakteristisch für die Reaktionsführung ist, daß das Polyvinylacetat in ca. 50-%iger Suspension mit dem Katalysator vorgelegt und bei starker Durchmischung die basischen Verbindungen vor der Alkalisilikatlösung oder zusammen mit dieser zugegeben werden.

Es hat sich gezeigt, daß mit dieser Komponente Polymergemische mit hohen Stärkeanteilen analog zu DE 195 33 800 extrudiert werden können. Die aus diesen Polymergemischen hergestellten Produkte haben, wie in den Ausführungsbeispielen näher gezeigt wird, in mehreren Parametern eine deutlich höhere Qualität. Insbesondere ist es bereits jetzt möglich Folien mit einer Stärke von unter 100 µm herzustellen.

Es wurden bereits verschiedene Modifikationen gefunden.

Insbesondere bei einer Vorverseifung des Polyvinylacetats mit Calciumhydroxid entsteht eine Komponente, mit der biologisch abbaubare Polymergemische hoher Festigkeit produziert werden können. Mit Calciumhydroxid und Natriumdisilikat (anstelle von Wasserglas) wurden die bisher besten Werte erzielt.

Auch geringe Zusätze von nativer Stärke und Vinylacetat oder von polyfunktionellem Silan (z. B. Dynasilan GLYMO der Fa. Hüls) bei der Herstellung der Komponente verbessern die Qualität der Endprodukte.

Die Komponente ist bei Raumtemperatur fest und oberhalb 40 °C eine strukturierte Flüssigkeit. Nach Entnahme aus dem Mischer kann überschüssiges Wasser durch Zentrifugieren entfernt werden. Üblicherweise verbleibt in dem Produkt eine Restfeuchte von 35% bis 40%. In ihr ist der verwendete Katalysator etwa proportional zu den eingesetzten Mengen Katalysator/Flüssigkeit enthalten.

Die Erfindung wird nachfolgend an mehreren Ausführungsbeispielen näher dargestellt.

Die Herstellung der verschiedenen Komponenten erfolgt in einem diskontinuierlich arbeitenden Fest-Flüssig-Mischer der Firma Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH. Der Mischer ist ausgerüstet mit einem über die Drehzahl regulierbaren Schleuderwerk (max. ca. 350 U/min) und einem Messerkopf, betreibbar bei konstanter Drehzahl. Das Aufheizen erfolgt durch den Doppelmantel des Mixers mittels drucküberlagertem Temperiersystem oder mit Direktampf.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 120 bis 140°C sind Reaktionszeiten von 1 bis 2 Stunden erforderlich.

Eingesetzt werden: Eine 55-%ige Polyvinylacetat-Suspension, 99,5%-iges Glycerol, 40%-iges Na-Wasserglas 37/40 sowie NaOH oder/und $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Zur Ermittlung der Qualität wurden mit jeweils 10 % der entsprechenden Komponente Polymergemische auf der Basis von Polyvinylacetat und Stärke analog der DE 195 33 800 extrudiert und aus ihnen Probekörper und Flachfolien hergestellt. Das Masseverhältnis Stärke zu Polyvinylacetat betrug gleichbleibend in allen Versuchen 3:1.

Quellgrad (Q in %) und Löslichkeit (L in %) wurden an den Probekörpern ermittelt, die in Wasser bei Raumtemperatur über 24 Stunden gelagert wurden. Dabei entspricht der Quellgrad dem Quotienten aus der Massedifferenz vom ungetrockneten gequollenen Probekörper (m_Q) und dem gleichen, getrockneten Probekörper vor der Quellung (m_A) zur Ausgangsmasse des trockenen Probekörpers vor der Quellung (m_A):

$$Q = \frac{m_Q - m_A}{m_A} \quad (\text{in } \%)$$

Die Löslichkeit errechnet sich aus der Masse der getrockneten Ausgangsprobe (m_A), vermindert um die Masse der gewässerten, getrockneten Probe (m_G) und bezogen auf die Masse der getrockneten Ausgangsprobe:

$$L = \frac{m_A - m_G}{m_A} \quad (\text{in } \%)$$

Zugfestigkeit (σ in MPa), Dehnung (ϵ in %) und E-Modul (in MPa) wurden an Prüfkörpern in Form von Schulterstäben (L: 75 mm, B_{Schulter} : 13 mm, B_{Steg} : 4mm) bestimmt. Diese wurden aus bei 130°C extrudierten Flachfolien ausgestanzt und über 24 Stunden bei 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 200 mm/min, die Messungen wurden gemäß ISO 527 durchgeführt.

Seite -5 -

Die in der Tabelle (s. u.) angegebenen Zahlenwerte stellen Mittelwerte aus mehreren vergleichbaren Messungen dar.

Beispiel 1

In den unbeheizten Labormischer werden 1600 g Polyvinylacetat-Suspension und 120 g Glycerol eingewogen und unter Rühren mit Schleuderwerk ($n = 300 - 350 \text{ U/min}$) auf die Reaktionstemperatur von 140°C aufgeheizt. 900 g der Natronwasserglaslösung, angereichert mit 171 g Natriumhydroxid, werden über eine Mikrodosierpumpe in das heiße Reaktionsmedium gegen den im Mischerinnenraum existierenden Druck, der der Temperatur und dem Wassergehalt entspricht, kontinuierlich dosiert. Die Dosiergeschwindigkeit wurde so gewählt, daß mit Abschluß der Dosierung die angestrebten Reaktionen im wesentlichen vollzogen waren. Im Beispiel betrug die Dosier- und Reaktionszeit 2 h. Während der gesamten Dosierzeit ist neben dem Schleuderwerk auch der Messerkopf eingeschaltet. Nach der Dosierung der Natronglaswasserlösung wird mit 0,25N Natronlauge gespült, um das restliche Wasserglas der Reaktionsmischung zuzuführen.

Die Eigenschaften der extrudierten Polymermischung enthält die nachfolgende Tabelle unter Beispiel 1.

Zum Vergleich wurde eine Komponente analog zu DE 195 33 800, aber ebenfalls im Batch-Prozeß (also unter besseren Bedingungen) hergestellt. Die Eigenschaften der extrudierten Polymermischung enthält die nachfolgende Tabelle unter Beispiel 0.

Es ist zu erkennen, daß die Werte des mit der erfindungsgemäß hergestellten Komponente extrudierten Polymergemischs verbessert sind. Vor allem aber konnten wesentlich dünnere Folien als bisher hergestellt werden.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch anstelle der dem Natronwasserglas zugesetzten Menge Natriumhydroxid wird eine äquimolare Menge Calciumhydroxid dem Reaktionsansatz zugesetzt. Nach dem Aufheizen wird das Wasserglas mit der Mikrodosierpumpe zudosiert und die Reaktion nach der unter Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise beendet.

Beispiel 3

Das Calciumhydroxid wird in die Polyvinylacetat-/Glycerolmischung eingewogen und innig homogenisiert. Anschließend wird der Ansatz auf Reaktionstemperatur gebracht und über 1 h belassen. Danach erfolgt die Dosierung des Natronwasserglases wie in den Beispielen 1 und 2.

Durch Variation der Reaktionszeit und -temperatur sowie der Konzentration der basischen Ausgangsstoffe kann der Grad der Vorverseifung variiert werden.

Durch den Einsatz von Calciumhydroxid und insbesondere durch die Variante der Vorverseifung wird die Wasserfestigkeit des Polymergemischs verbessert (s. Tabelle, Beispiele 2 und 3).

Beispiel 4

Dem Reaktionsansatz werden 5 % native Kartoffelstärke, bezogen auf die Einwaage der Polyvinylacetat-Suspension, vor der Verseifung zugegeben und auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise umgesetzt. Gegenüber den Werten aus Beispiel 1 tritt eine gewisse Verschlechterung auf. (Tabelle, Beispiel 4)

Beispiel 5:

Dem umgesetzten Reaktionsprodukt aus Polyvinylacetat, Natriumhydroxid und Natronwasserglas werden 5 % Kartoffelstärke und 0,5 % Vinylacetat, bezogen auf die Einwaage der Polyvinylacetat-Suspension, zugesetzt und eine einstündige Umesterung bei 40°C durchgeführt. Die Produkteigenschaften verbessern sich wesentlich. (Tabelle, Beispiel 5)

Beispiel 6:

Der Zusatz von 5 % eines polyfunktionellen Silans (Dynasilan GLYMO, Fa. Hüls), bezogen auf die Masse des durch das Natronwasserglas in die Komponente eingebrachten Silikates, wirkt ebenfalls positiv auf die Eigenschaften des extrudierten Compounds (Tabelle, Beispiel 6). Hierzu wird die eingewogene Menge des Silans der fertigen Komponente bei einer Temperatur unter 100°C zugemischt. Die Masse wird auf 120°C erhitzt und 20 min bei dieser Temperatur gerührt.

Beispiel 7:

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung des Eigenschaftsbildes extrudierter Stärke-/Polyvinylacetat-Mischungen eröffnet sich durch die Synthese einer Komponente, bestehend aus der Polyvinylacetat-Suspension, zum Teil verseift mit Calciumhydroxid, und Natriumdisilikat. Die Zusammensetzung des Reaktionsansatzes wird dabei so gewählt, daß sie dem

Verseifungsgrad und Silikatgehalt der Komponente gemäß Beispiel 1 entspricht. Die Polyvinylacetat-Suspension, Calciumhydroxid und Natriumdisilikat werden eingewogen, auf Reaktionstemperatur gebracht und eine der Wasserglasdosierung entsprechende Zeit (2 h) bei dieser Temperatur gehalten. (Tabelle, Beispiel 7)

Tabelle: Eigenschaftswerte der mit den verschiedenen erfindungsgemäßen Komponenten (Beispiele 1 bis 7) und der Vergleichskomponente (Beispiel 0) extrudierten Polymergemische

Bsp.	Komponente	Q (%)	L (%)	σ (MPa)	ε (%)	E-Modul (MPa)
0	Rezeptur gemäß DE 195 33 800	142	20	8.0	80	76
1	NaOH in Natronwasserglas gelöst	113	16	10.9	74	88
2	Ca(OH) ₂ , ohne Vorverseifung	95	17	9.8	91	126
3	Ca(OH) ₂ , mit Vorverseifung	90	16	10.5	77	155
4	mit Kartoffelstärke	129	21	6.7	118	23
5	mit Kartoffelstärke und Vinylacetat	105	14	12.6	62	293
6	mit Dynasilan GLYMO	106	15	13.4	75	216
7	mit Ca(OH) ₂ und Natriumdisilikat	87	15	15.4	56	464

Patentansprüche

1. Komponente zur Herstellung von Polymergemischen aus thermoplastifizierter Stärke und einem hydrophoben Polymer, z. B. Polyvinylacetat, **gekennzeichnet dadurch, daß** die Komponente Organosilikate mit einer weitgehend homogenen Struktur aus teilverseiftem Polyvinylacetat und Alkalisilikatlösung, weitere in situ hergestellte Reaktionsprodukte und Reste des bei seiner Herstellung verwendeten Katalysators enthält.
2. Verfahren zur Herstellung einer Komponente aus Polyvinylacetat und Alkalisilikat, wie insbesondere Alkali-Wasserglas, bei intensiver Durchmischung und Scherung, erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck - für die Herstellung von Polymergemischen aus thermoplastifizierter Stärke und einem hydrophoben Polymer, wie insbesondere Polyvinylacetat, - **gekennzeichnet dadurch, daß** das Polyvinylacetat in Gegenwart eines Katalysators unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats hydrolysiert und verseift wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** das Polyvinylacetat mit basisch reagierenden Verbindungen bis zu einem Hydrolysegrad von 10% bis 40%, vorzugsweise 20% bis 30% vorverseift und anschließend auf einen Hydrolysegrad zwischen 50% und 100%, bevorzugt zwischen 60% und 90%, vorzugsweise 70% bis 80% endverseift wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** aus dem Polyvinylacetat und dem Wasserglas, beginnend bei einem pH-Wert 9-10, ein leicht alkalisches Organosilikat mit einem pH-Wert von ca. 7 bis 8,5 aufgebaut wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** zusammen mit dem alkalischen Wasserglas oder zuvor ein Hydroxid zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch, daß** dem Polyvinylacetat Calciumhydroxid bis zum Erreichen eines Verseifungsgrades zwischen 10% und 40%, bevorzugt 20% bis 30% zugesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** als Katalysator niedermolekulare Hydroxyverbindungen, wie niedermolekulare Alkohole (Methanol, Ethanol), oder/und Polyhydroxylverbindungen der Art Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Glycerol einzeln oder als Gemisch zugesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** die Gesamtheit der zugesetzten Katalysatorverbindungen eine Menge von 0,5% bis 20%, vorzugsweise 5% bis 17% und insbesondere 10% bis 15%, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates, nicht überschreitet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **gekennzeichnet dadurch, daß** im Chargenprozeß Polyvinylacetat in Form einer wäßrigen Suspension vorgelegt, auf die Reaktionstemperatur von 100°C bis 160°C, bevorzugt 120°C bis 150°C, vorzugsweise 140°C aufgeheizt, kontinuierlich die ~~basisch reagierende Verbindung zur Vorverseifung zudosiert und nach Erreichen des~~ gewünschten Verseifungsgrades auf Reaktionstemperatur die alkalische Wasserglaslösung zudosiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** das Mischungsverhältnis Polyvinylacetat zum Alkali-Silikat, ausgedrückt in Masseanteilen des Feststoffes, im Bereich 50 : 50 bis 80 : 20, bevorzugt 65 : 35 bis 75 : 25 liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** anstelle der Alkali-Silikatlösung wenigstens teilweise Natriumdisilikat und ein Hydroxid eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** dem Reaktionsansatz oder der Komponente ein oder mehrere polyfunktionelle Silane zugesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **gekennzeichnet dadurch, daß** der Silan-Masseanteil 3 bis 15 % der mit der Alkalisilikatlösung eingebrachten Silikatmenge beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch, daß** dem Reaktionsansatz oder der Komponente native Stärke zugegeben wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **gekennzeichnet dadurch, daß** 5 bis 15% native Stärke, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates zugegeben wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14, **gekennzeichnet dadurch, daß** zusammen mit der Stärke Vinylacetat zugegeben wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch, daß** 0,5 bis 1,5 % Vinylacetat, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates zugegeben wird.